

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-253155

(P2004-253155A)

(43) 公開日 平成16年9月9日 (2004. 9. 9)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

F 1

テーマコード (参考)

H O 1 M 10/40

H O 1 M 10/40

Z H V Z

5 H O 2 9

H O 1 M 2/10

H O 1 M 10/40

B

5 H O 3 0

H O 1 M 4/02

H O 1 M 2/10

S

5 H O 4 0

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/02

C

5 H O 5 0

H O 1 M 10/44

H O 1 M 4/02

D

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-39313 (P2003-39313)

(22) 出願日

平成15年2月18日 (2003. 2. 18)

(71) 出願人

000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(74) 代理人

100072349

弁理士 八田 幹雄

(74) 代理人

100102912

弁理士 野上 敦

(74) 代理人

100110995

弁理士 奈良 泰男

(74) 代理人

100111464

弁理士 齋藤 悦子

(74) 代理人

100114649

弁理士 宇谷 勝幸

(74) 代理人

100124615

弁理士 藤井 敏史

最終頁に続く

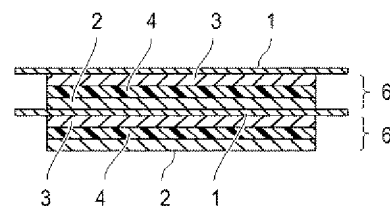
(54) 【発明の名称】 バイポーラ電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】電池の構造を複雑にすることも、電池のシール性を損なうこともなく、電池内の各単電池層の電圧を検出し、容量調整を行うことのできるバイポーラ電池を提供する。

【解決手段】集電体1の一方の面に正極2が形成され、他方の面に負極3が形成されたバイポーラ電極を、電解質を挟んで複数枚直列に積層したバイポーラリチウムイオン二次電池において、電極周辺部の一部に、絶縁処理がされておらず集電体が露出している部分があることを特徴とするバイポーラ電池。

【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

集電体の一方の面に正極が形成され、他方の面に負極が形成されたバイポーラ電極を、電解質を挟んで複数枚直列に積層したバイポーラリチウムイオン二次電池において、電極周辺部の一部に、絶縁処理がされておらず集電体が露出している部分があることを特徴とするバイポーラ電池。

## 【請求項2】

前記電極周辺部の集電体露出部分に、電池外部から内部に挿入された電圧検出・容量調整用コネクタが接続されていることを特徴とする請求項1に記載のバイポーラ電池。

## 【請求項3】

正極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物を用い、負極活物質としてカーボンもしくはリチウム遷移金属複合酸化物を用いたことを特徴とする請求項1または2に記載のバイポーラ電池。

## 【請求項4】

前記電解質に、高分子固体電解質を用いたことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のバイポーラ電池。

## 【請求項5】

前記電圧検出・容量調整用コネクタを介して各単電池層の電圧を個別に検出し、充電時に各単電池層の電圧が所定の充電終止電圧まで達した場合には、電流バイパス回路に電流を流し、各単電池層の充電状態をそろえることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のバイポーラ電池の制御方法。

## 【請求項6】

請求項1～4に記載のバイポーラ電池を複数個接続して構成した組電池。

## 【請求項7】

請求項1～4に記載のバイポーラ電池および／または請求項6に記載の組電池を駆動用電源として搭載してなることを特徴とする車両。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、正極活物質と負極活物質とが集電体の両側に配置されてなるバイポーラ電池に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、環境保護のため二酸化炭素排出量の低減が切に望まれている。自動車業界では、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）の導入による二酸化炭素排出量の低減に期待が集まっており、これらの実用化の鍵を握るモータ駆動用二次電池の開発が鋭意行われている。二次電池としては、高エネルギー密度、高出力密度が達成できるリチウムイオン二次電池に注目が集まっている。ただし、自動車に適用するためには、大出力を確保するために、複数の二次電池を直列に接続して用いる必要がある。

## 【0003】

しかしながら、接続部を介して電池を接続した場合、接続部の電気抵抗によって出力が低下してしまう。また、接続部を有する電池は空間的にも不利益を有する。即ち、接続部によって、電池の出力密度やエネルギー密度の低下がもたらされる。

## 【0004】

この問題を解決するものとして、集電体の両側に正極活物質と負極活物質とを配置したバイポーラ電極を用いたバイポーラ電池が開発されている（例えば、特許文献1、2参照）。

## 【0005】

このうち、電解質として高分子固体電解質を用いてなるバイポーラ電池では、電池内に溶液（電解液）を含まないため、液漏れやガス発生の心配がなく、信頼性が高く、また構造

的にも密閉シールが不要なバイポーラ電池を提供できるものとして期待されている。また、電解質として高分子ゲル電解質を用いてなるバイポーラ電池では、イオン伝導度に優れ、電池の出力密度やエネルギー密度も十分に得られるため、実用化段階に最も近いバイポーラ電池として期待されている。

【0006】

【特許文献1】

特開2000-100471号公報

【特許文献2】

特開平11-204136号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、こうしたバイポーラ電池は、電池内で電極が直列に積層されているため、各単電池層間に容量、内部抵抗のばらつきがあると、充放電を繰り返すことにより、単電池層同士の容量（電圧）がばらついてくるという問題がある。

【0008】

さらに、上記問題点を解決するために、図8(c)に示すように、各電極から電圧検出・容量調整用の端子17を電池外装材10の外部に取り出して外部制御回路（充電制御回路）である電圧検出・電流バイパス回路41に接続することで、各単電池層6の電圧を個別に検出し、容量調整を行うことも考えられる。なお、電圧検出・容量調整用の端子17は、例えば、図8(b)に示すように、集電体1の一部を延長して外部に露出するまで延長したものなどが考えられる。

【0009】

しかしながら、EVやHEVモータ駆動用電源として大出力を確保するためには、電池内に直列に接続する電極積層数を多くする必要がある。そのため、バイポーラ電池11では、各単電池層の電圧を個別に検出し、容量調整するための電圧検出・容量調整用の端子17の数が多くなる。例えば、電極積層数が30～40層（10層以上）ともなると、端子のおぼけ（端子だらけ）になり、図8(a)のように電池の一片からだけでは取り出すのも困難となる。その結果、バイポーラ電池11の端子部周辺の構造が煩雑になるとともに、電池外装材10周囲のシール部分10'のうち端子取り出し部分（図中、丸で囲った部分を参照のこと。）のシールが甘くなる（シール性が低下する）という新たな問題点が生じる。

【0010】

そこで、本発明が目的とするところは、電池の構造を複雑にすることも、電池のシール性を損なうこともなく、電池内の各単電池層の電圧を検出し、容量調整を行うことのできるバイポーラ電池およびその制御方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は、集電体の一方の面に正極が形成され、他方の面に負極が形成されたバイポーラ電極を、電解質を挟んで複数枚直列に積層したバイポーラリチウムイオン二次電池において、電極周辺部の一部に、絶縁処理がされておらず集電体が露出している部分があることを特徴とするバイポーラ電池により達成できる。

【0012】

【発明の効果】

本発明のバイポーラ電池では、電極周辺部の一部に、絶縁処理がされておらず集電体が露出している部分があるため、この部分に外部から電圧検出・容量調整用のコネクタを接続することができる。そのため、各電極から電圧検出・容量調整用の端子を取り出す必要もなく、電池の構造が複雑にすることがない。また、数多くの電圧検出・容量調整用の端子をシールする必要もなく、電池外装材の外部に取り出される電圧検出・容量調整用のコネクタだけをシールすればよいため電池のシール性を損なうこともない。さらに、当該コネクタを外部制御回路の、に接続することにより電池内の各単電池層の電圧を検出し、各単

電池層の容量調整などを行うことができるものである。その結果、EVやHEVなどの駆動用電源をはじめとして、各種産業において有用な電力源となり得る。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態につき、説明する。

【0014】

本発明に係るバイポーラ電池は、集電体の一方の面に正極が形成され、他方の面に負極が形成されたバイポーラ電極を、電解質を挟んで複数枚直列に積層したバイポーラリチウムイオン二次電池において、電極周辺部の一部に、絶縁処理がされておらず集電体が露出している部分があることを特徴とするものである。

【0015】

まずは、本発明のバイポーラ電池の基本構成の概略を図面を用いて簡単に説明する。このうち、図1には、バイポーラ電池を構成するバイポーラ電極の構造を模式的に表わした概略断面図を示し、図2には、バイポーラ電池を構成する単電池層の構造を模式的に表わした概略断面図を示し、図3には、バイポーラ電池の全体構造を模式的に表わした概略断面図を示し、図4には、バイポーラ電池内に複数積層された単電池層が直列に接続されてなることを（記号化して）概念的に表わした概略図を示す。

【0016】

図1～4に示したように、1枚の集電体1の片面に正極層2を設け、もう一方の面に負極層3を設けたバイポーラ電極5（図1参照のこと）と、電解質層4を挟み隣合うバイポーラ電極5の電極層2、3とが対向するようになっている。すなわち、バイポーラ電池11では、集電体1の片方の面上に正極層2を有し、他方の面上に負極層3を有するバイポーラ電極（電極層）5を、電解質層4を介して複数枚積層した構造の電極積層体（バイポーラ電池本体）7からなるものである。

【0017】

また、こうしたバイポーラ電極5等を複数枚積層した電極積層体7の最上層と最下層の電極5a、5bは、バイポーラ電極構造でなくともよく、集電体1（または端子板）に必要な片面のみの電極層（正極層2または負極層3）を配置した構造としてもよい（図3参照のこと）。また、バイポーラ電池11では、上下両端の集電体1にそれぞれ正極および負極リード（電流端子）8、9が接合されている。

【0018】

さらに、集電体1同士が接触したり、電解質層から電解液が漏れ出したり、積層電極の端部の僅かな不ぞろいなどによる短絡が起こるのを防止する目的で、各電極周辺部には、その一部を除き、絶縁処理によって絶縁部が形成されている。なお、各電極周辺部の一部に絶縁処理がなされていない点に関しては、本発明の特徴部分のところで詳しく説明する。

【0019】

また、バイポーラ電極の積層回数は、所望する電圧に応じて調節する。シート状電池の厚みを極力薄くしても十分な出力が確保できるのであれば、バイポーラ電極の積層回数を少なくしてもよい。

【0020】

また、本発明のバイポーラ電池11では、使用する際の外部からの衝撃、環境劣化を防止するために、電極積層体7部分を電池外装材（外装パッケージ）10に減圧封入し、電極リード8、9を電池外装材（外装パッケージ）10の外部に取り出した構造とするのがよい（図3、4参照のこと）。なお、後述する電圧検出・容量調整用コネクタまたは該コネクタに接続された外部制御回路（例えば、充電制御回路）の配線部も電池外装材（外装パッケージ）の外部に取り出された構造となる（本発明の特徴部分のところで説明する。）。電池の軽量化の観点からは、アルミニウム、ステンレス、ニッケル、銅などの金属（合金を含む）をポリプロピレンフィルム等の絶縁体で被覆したアルミラミネートバックなどの高分子-金属複合ラミネートフィルムなど、従来公知の電池外装材を用いて、その周辺

部の一部または全部を熱融着にて接合することにより、電極積層体7を収納し減圧封入（密封）し、電極リード8、9（更には、電圧検出・容量調整用コネクタまたは外部制御回路の配線部）を電池外装材10の外部に取り出した構成とするのが好ましい。このバイポーラ電池11の基本構成は、図4に示すように、複数積層した単電池層（単セル）6が直列に接続された構成ともいえるものである。

【0021】

本発明のバイポーラ電池は、リチウムイオンの移動によって充放電が媒介されるバイポーラリチウムイオン二次電池に好適に用いられる。これは、バイポーラ型でない通常のリチウムイオン二次電池に比べて単電池の電圧が高く、出力特性に優れた電池を構成できるためであり、電気自動車などの大容量電源として、高エネルギー密度、高出力密度が達成できるためである。ただし、電池特性の向上等の効果が得られるのであれば、他の種類の電池に適用することを妨げるものではない。

【0022】

次に、本発明の特徴部分につき、図面を用いて説明する。図5は、電極周辺部の一部に、絶縁処理がされておらず集電体が露出している部分を設けてなるバイポーラ電池の概略平面図である。図6（a）は、該電極周辺部の集電体露出部分に、電池外部から内部に挿入して接続するための電圧検出・容量調整用コネクタの電池内に入る側の概略斜視図であり、図6（b）は該電圧検出・容量調整用コネクタの電池外に出る側の概略図であり、図6（c）は、図6（b）のA-A線階段断面概略図である。図7は、図6のコネクタを図5の電極周辺部の集電体露出部分に接続した状態を表す電池の概略斜視図である。

【0023】

本発明では、図1～4で説明したように、集電体1の一方の面に正極層2が形成され、他方の面に負極層3が形成されたバイポーラ電極5を、電解質層4を挟んで複数枚直列に積層したバイポーラリチウムイオン二次電池11において、さらに、図5に示すように、電極周辺部の一部に、絶縁処理による絶縁部21が形成されておらず集電体1が露出している部分（本明細書中、単に集電体露出部分ともいう。）23がある。

【0024】

ここでいう電極とは、バイポーラ電極5のほか、集電体1の必要な片面のみに正極層2を配置したバイポーラ電極5aや集電体1の必要な片面のみに負極層3を配置した電極5bを含む場合もある。

【0025】

電極周辺部の一部を除き絶縁処理がなされ形成されている絶縁部21は、従来公知の絶縁処理法を用いて形成されるものであり、例えば、ポリイミドテープなどの絶縁性テープやフィルムを貼り付けて形成されたものや各電極周辺部に絶縁性樹脂等を注入、含浸、浸漬等して形成されたものなどが挙げられるが、これらに制限されるものではない。

【0026】

また、上記集電体露出部分23は、電圧検出・容量調整用コネクタ31が簡単に接続できるように、各電極の周辺部の同じ箇所に設けるのが望ましい。

【0027】

また、上記集電体露出部分23は、電極周辺部のどこに形成してもよい。図5（a）や図7では、正極及び負極リード（電流端子）8、9の取り出し側の辺に対向する辺に設けた例を示したが、これに何ら制限されるものではなく、正極及び負極リード（電流端子）8、9の取り出し側と同じ辺に設けてもよいし、正極及び負極リード（電流端子）8、9取り出し側に隣接する長辺側に設けてもよい。好ましくは、電池外部の配線等が煩雑にならないように、図5（a）の位置に設けるのが望ましい。

【0028】

また、集電体露出部分23の幅は、単電池層の容量、幅を広くすることによるコネクタ重量の増加やコネクタとの間の抵抗低減効果や差し込み易さなどを考慮して決定すればよい。

【0029】

本発明のバイポーラ電池では、図7に示すように、電極周辺部の集電体露出部分23に、電池外部から内部に挿入された電圧検出・容量調整用コネクタ（各電極と接続される端子を持つ電圧検出・容量調整用コネクタ）が接続されているものである。これは、使用目的や使用形態によって、電圧検出・容量調整用コネクタだけが接続された電池を提供（製造、販売）する場合もあれば、さらに電圧検出・容量調整用コネクタに外部制御回路である、電圧検出・電流バイパス回路（充電制御回路）を接続された電池を提供（製造、販売）する場合もあるためである。前者は、例えば、EVやHEV駆動用モータの電源として、後述する組電池等の形態で用いる場合に、1つの電池のみが不良の場合に、組電池全体を交換するのは不経済であるので、個別に電池交換を行う際に、不良電池を外部制御回路から取り外して新品の電池に交換する場合に、交換電池費用を抑えることができる点で優れている。また、後者は、電圧検出・容量調整用コネクタ31に外部制御回路を接続した配線部（例えば、フィルム配線）を電池外装材10から取り出すようにすることで、厚みのあるコネクタ31をシールするのではなく、フィルム状の配線部をシールすればよいので、よりシール性能に優れた電池を提供できる点で優れている。

【0030】

上記電圧検出・容量調整用コネクタ31が接続された電池11では、当該コネクタ31のピン穴（またはピン）35に、外部制御回路である各単電池層の電圧検出・電流バイパス回路側（充電制御回路）の配線端部に設けたコネクタ（図示せず）を接続することで、各単電池層の電圧を検出し、各単電池層の容量調整などを行うことができる。また、上記したように予め電圧検出・電流バイパス回路（充電制御回路）が取り付けられた電圧検出・容量調整用コネクタ31が接続された電池でも同様である。

【0031】

なお、電池側の電圧検出・容量調整用コネクタ31と、電圧検出・電流バイパス回路（充電制御回路）側の配線端部に設けたコネクタ（図示せず）を接続する場合には、電池側の電圧検出・容量調整用コネクタ31を雌型にするのがよい。これは、通常電力供給側を雌型とするのと同じ理由である。すなわち、雄型ではピン同士が接触するおそれがあり電池のショートにつながるほか、充電状態で電池を取り扱う際に感電する危険性が高くなるためである。

【0032】

本発明に用いられる電圧検出・容量調整用コネクタとしては、図6に示すように、電池内に入る側に、各電極と接続される端子として、集電体箔（集電体露出部分）を差し込むための切り欠き部33が形成されており、電池外に出る側に、外部制御回路である、電圧検出・電流バイパス回路（充電制御回路）側のコネクタと接続できるように、ピン穴（またはピン）35が形成されており、各切り欠き（端子）部33と各ピン穴35とが電気的に個別に接続されているものなどが利用できる。切り欠き部33やピン穴（またはピン）35やその間の接続部37には、銅などの高導電性材料を用い、その他のコネクタ本体には、絶縁性樹脂などの絶縁性材料を用いられればよい。ただし、本発明での電圧検出・容量調整用コネクタとしての利用目的（電圧検出用端子の簡素化、シール性向上効果等）を達成できるものであれば、上記に例示するものに何ら制限されるべきものではない。

【0033】

電圧検出・容量調整用コネクタ31の形状に関しては、特に制限されるものではなく、電池外に出る側は、外部制御回路側のコネクタ（市販品）にあわせた形状とすればよい。また、電池内に入る側も、図6(a)のような形状のほか、各電極の集電体露出部分に差し込む際に正しい位置に差し込めたことが確認できるように、各差し込む部をずらして配置し得る形状であってもよいなど、本発明の目的が達成できるものであれば特に制限されるものではない。なお、各電極の集電体露出部分の正しい位置に差し込めたことの確認は、電圧検出・容量調整用コネクタに検査用のコネクタを接続して単電池層の開路電圧をモニタしながら、順次差し込んでいってもよいし、一度に差し込むようにしてもよい。

【0034】

なお、電圧検出・容量調整用コネクタの各差し込み部の間隔は、対応する電池の電極層間

隔にあわせて決定すればよい。

【0035】

次に、本発明に係るバイポーラ電池の制御方法としては、電圧検出・容量調整用コネクタ31を介して電池内の各単電池層の電圧を個別に検出し、充電時に各層の電圧が所定の充電終止電圧まで達した場合には、外部制御回路である電流バイパス回路（充電制御回路）に電流を流し、各単電池層の充電状態を揃えることを特徴とするものである。これにより、各単電池層の電圧を検出し、各単電池層の容量調整などを行うことができる。そのため、電池内で電極が直列に積層されているため、各単電池層間に容量、内部抵抗のばらつきがあっても、充放電を繰り返す上で、必ず充電のたびに、全ての単電池層につき充電終止電圧まで充電し得るため、各単電池層の充電電圧（容量）を揃える事ができる。そのため、放電時に各単電池層ごとにばらつきが生じて、次の充電の際にこれをコネクタ31を介した外部制御回路を用いて常に是正（均質化）できるため、単電池層同士の充電容量のばらつきを常に最小限に制御できるものである。

【0036】

また、後述するようにバイポーラ電池11を複数（直列及び／又は並列に）接続した組電池からなる、さらに必要があれば該組電池を複数（直列及び／又は並列に）接続してなるモータ駆動用電源などにおいては、多くの電池が用いられる。よってこの電池内に直列に接続された単電池層は、電源全体では非常に多くなるため、これら単電池層間の容量や内部抵抗のばらつきを抑えることは困難かつ歩留まりも悪くなる。これに対し、本発明の制御方法では、こうした単電池層間の容量や内部抵抗のある程度のばらつきを許容し得るものであり、極めて有用な方法ともいえる。

【0037】

なお、上記に説明の外部制御回路である電圧検出・電流バイパス回路に関しては、例えば、ツェナーダイオード電圧調整器とICを組み合わせたものなど、従来公知のものを適用できるが、これらに制限されるべきものではない。本発明では、上記のごとく各単電池層の電圧を個別に検出し、充電時に各層の電圧が所定の充電終止電圧（通常、満充電電圧に設定する。）まで達した場合には、電流バイパス回路に電流を流すように設定された外部制御回路である、電圧検出・電流バイパス回路を取り付ければよい。すなわち、所定の充電電圧になれば当該単電池層への充電電流供給を停止し、外部の電流バイパス回路（容量調整回路）に電流を流し、当該単電池層の更なる充電（過充電）を行わないように外部制御回路を設計すればよい。これにより、初期容量、内部抵抗、放電後容量（電圧）等のばらつきが原因で各単電池層の充電時間にばらつきがあっても、各単電池層の充電状態を揃えることができる。そのため、充放電を繰り返すことにより単電池層同士の容量（電圧）のばらつきが徐々に増大するのを抑えることができる。その結果、電池全体としての長寿命化が達成できる。本発明では、外部制御回路である電圧検出・電流バイパス回路に、さらに必要があれば、放電時にも各単電池層の電圧が規定するカットオフ電圧に達した場合には、電流バイパス回路に電流を流して過放電されないようにすることができる制御回路等を取り付けてもよいなど、より電池寿命を長持ちさせることができるように制御してもよいことはいうまでもない。

【0038】

以上、本発明の特徴部分である集電体露出部分および該集電体露出部分に電圧検出・容量調整用コネクタが接続された電池の構成並びに該コネクタを介して電池の電圧を検出し容量調整を行う制御方法を中心に説明したが、本発明のバイポーラ電池およびその制御方法の他の構成要素等については、特に制限されるべきものではなく、従来公知のバイポーラ電池のものが幅広く適用可能である。

【0039】

以下、本発明のバイポーラリチウムイオン二次電池の構成要素ごとに簡単に説明するが、本発明がこれらに何ら制限されるべきものでないことは言うまでもない。

【0040】

[集電体]

本発明で用いることのできる集電体としては、特に制限されるものではなく、従来公知のものを利用することができ、例えば、アルミニウム箔、ステンレス箔、ニッケルとアルミニウムのクラッド材、銅とアルミニウムのクラッド材、あるいはこれらの金属の組み合わせのめっき材などが好ましく使える。また、金属表面に、アルミニウムを被覆させた集電体であってもよい。また、場合によっては、2つ以上の金属箔を張り合わせた集電体を用いてもよい。耐蝕性、作り易さ、経済性などの観点からは、アルミニウム箔を集電体として用いることが好ましい。

【0041】

集電体の厚さは、特に限定されないが、通常は1～100 $\mu$ m程度である。

【0042】

[正極層]

正極層は、正極活物質を含む。この他にも、電子伝導性を高めるための導電助材、バインダ、高分子電解質、イオン伝導性を高めるためのリチウム塩などが含まれ得る。

【0043】

正極活物質としては、遷移金属とリチウムとの複合酸化物(リチウム-遷移金属複合酸化物)を好適に使用できる。具体的には、 $\text{LiCoO}_2$ などの $\text{Li} \cdot \text{Co}$ 系複合酸化物、 $\text{LiNiO}_2$ などの $\text{Li} \cdot \text{Ni}$ 系複合酸化物、スピネル $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などの $\text{Li} \cdot \text{Mn}$ 系複合酸化物、 $\text{LiFeO}_2$ などの $\text{Li} \cdot \text{Fe}$ 系複合酸化物およびこれらの遷移金属の一部を他の元素により置換したものなどが使用できる。これらリチウム-遷移金属複合酸化物は、反応性、サイクル耐久性に優れ、低コストな材料である。そのためこれらの材料を電極に用いることにより、出力特性に優れた電池を形成することができる点で有利である。この他、 $\text{LiFePO}_4$ などの遷移金属とリチウムのリン酸化合物や硫酸化合物； $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ などの遷移金属酸化物や硫化物； $\text{PbO}_2$ 、 $\text{AgO}$ 、 $\text{NiOOH}$ などが挙げられる。

【0044】

正極活物質の粒径は、バイポーラ電池の電極抵抗を低減するために、溶液タイプのリチウムイオン電池で一般に用いられる粒径よりも小さいものを使用するとよい。具体的には、正極活物質微粒子の平均粒径が0.1～5 $\mu$ mであるとよい。

【0045】

上記導電助材としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、グラファイト等が挙げられる。ただし、これらに限られるわけではない。

【0046】

上記バインダとしては、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、SBR、ポリイミドなどが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

【0047】

電解質層に高分子固体電解質を用いる場合には、正極層にも高分子固体電解質が含まれていることが望ましい。正極層における正極活物質間の空隙に高分子固体電解質を充填することによって、正極層におけるイオン伝導がスムーズになり、バイポーラ電池全体としての出力向上が図れるためである。

【0048】

一方、電解質層に高分子ゲル電解質や電解液をセパレータに含浸させて用いる場合には、正極層に電解質が含まれていなくてもよく、正極活物質微粒子同士を結びつける従来公知のバインダが含まれていればよい。

【0049】

高分子固体電解質用高分子としては、特に限定されるものではなく、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリプロピレンオキシド(PPO)、これらの共重合体などが挙げられる。かようなポリアルキレンオキシド系高分子は、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ などのリチウム塩をよく溶解しうる。また、架橋構造を形成することによって、優れた機械的強度が発現する。本発明において高分子固体電解質は、正極活物質層または負極活物質層の少なくとも一方に含まれる。ただし、

バイポーラ電池の電池特性をより向上させるためには、双方に含まれることが好適である。

【0050】

リチウム塩としては、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、またはこれらの混合物などが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

【0051】

高分子ゲル電解質は、イオン導伝性を有する固体高分子電解質に、通常リチウムイオン電池で用いられる電解液を含んだものであるが、さらに、リチウムイオン導伝性を持たない高分子の骨格中に、同様の電解液を保持させたものも含まれるものである。

【0052】

ここで、高分子ゲル電解質に含まれる電解液（電解質塩および可塑剤）としては、通常リチウムイオン電池で用いられるものであればよく、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiTaF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 等の無機酸陰イオン塩、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等の有機酸陰イオン塩の中から選ばれる、少なくとも1種類のリチウム塩（電解質塩）を含み、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等の環状カーボネート類；ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン等のエーテル類； $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類；アセトニトリル等のニトリル類；プロピオン酸メチル等のエステル類；ジメチルホルムアミド等のアミド類；酢酸メチル、蟻酸メチルの中から選ばれる少なくとも1種類または2種以上を混合した、非プロトン性溶媒等の有機溶媒（可塑剤）を用いたものなどが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

【0053】

高分子ゲル電解質に用いられるリチウムイオン導伝性を持たない高分子としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリビニルクロライド（PVC）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）などが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。なお、PAN、PMMAなどは、どちらかと言うとイオン伝導性がほとんどない部類に入るものであるため、上記イオン伝導性を有する高分子とすることもできるが、ここでは高分子ゲル電解質に用いられるリチウムイオン導伝性を持たない高分子として例示したものである。

【0054】

上記リチウム塩としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiTaF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 等の無機酸陰イオン塩、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等の有機酸陰イオン塩、またはこれらの混合物などが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

【0055】

高分子ゲル電解質中のホストポリマーと電解液との比率（質量比）は、使用目的などに応じて決定すればよいが、2：98～90：10の範囲である。すなわち、電極層の外周部からの電解液の染み出しについても、図8で説明したように、本発明のゲル電解質層の外周部を電極端部よりも適当に長くすることで効果的にシールすることができる。そのため、上記高分子ゲル電解質中のホストポリマーと電解液との比率（質量比）に関しても、比較的電池特性を優先したものとすることができる。

【0056】

正極層における、正極活物質、導電助材、バインダ、高分子電解質（ホストポリマー、電解液など）、リチウム塩の配合量は、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮して決定すべきである。例えば、正極層内における高分子電解質の配合量が少なすぎると、正極層内でのイオン伝導抵抗やイオン拡散抵抗が大きくなり、電池性能が低下してしまう。一方、正極層内における高分子電解質の配合量が多すぎると、

電池のエネルギー密度が低下してしまう。従って、これらの要因を考慮して、目的に合致した高分子ゲル電解質量を決定する。

【0057】

正極層の厚さは、特に限定するものではなく、配合量について述べたように、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮して決定すべきである。一般的な正極層の厚さは10～500 $\mu$ m程度である。

【0058】

〔負極層〕

負極層は、負極活物質を含む。この他にも、電子伝導性を高めるための導電助材、バインダ、高分子電解質（ホストポリマー、電解液など）、イオン伝導性を高めるためのリチウム塩などが含まれ得る。

【0059】

高分子電解質層に高分子固体電解質を用いる場合には、負極層にも高分子固体電解質が含まれていることが望ましい。負極層における負極活物質間の空隙に高分子固体電解質を充填することによって、負極層におけるイオン伝導がスムーズになり、バイポーラ電池全体としての出力向上が図れるためである。

【0060】

一方、高分子電解質層に高分子ゲル電解質を用いる場合には、負極層に高分子電解質が含まれていなくてもよく、負極活物質微粒子同士を結びつける従来公知のバインダが含まれていれば良い。負極活物質の種類以外は、基本的に「正極層」の項で記載した内容と同様であるため、ここでは説明を省略する。

【0061】

負極活物質としては、溶液系のリチウムイオン電池でも使用される負極活物質を用いることができる。具体的には、カーボン、金属酸化物、リチウム－金属複合酸化物などを用いることができるが、好ましくはカーボンもしくはリチウム－遷移金属複合酸化物である。これらカーボンもしくはリチウム－遷移金属複合酸化物は、反応性、サイクル耐久性に優れ、低コストな材料である。そのため、これらの材料を電極に用いることにより、出力特性に優れた電池を形成することができる。なお、リチウム－遷移金属複合酸化物としては、例えば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などのリチウム－チタン複合酸化物などを用いることができる。また、カーボンとしては、例えば、黒鉛、グラファイト、ハードカーボン、ソフトカーボンなどを用いることができる。

【0062】

〔電解質層〕

したがって、本発明では、その使用目的に応じて、（a）高分子ゲル電解質、（b）高分子固体電解質または（c）電解液を染み込ませたセパレーター、のいずれにも適用し得るものである。

【0063】

（b）高分子ゲル電解質

高分子ゲル電解質としては、特に制限されるべきものではなく、従来のゲル電解質層に用いられているものを適宜利用することができる。ここで、ゲル電解質とは、ポリマーマトリックス中に電解液を保持させたものをいう。なお、本発明において、全固体高分子電解質（単に、高分子固体電解質ともいう）と、ゲル電解質との違いは、以下のとおりである。

【0064】

・ポリエチレンオキシド（PEO）などの全固体高分子電解質に、通常のリチウムイオン電池で用いられる電解液を含んだものがゲル電解質である。

【0065】

・ポリフッ化ビニリデン（PVDF）など、リチウムイオン伝導性をもたない高分子の骨格中に、電解液を保持させたものもゲル電解質にあたる。

【0066】

・ゲル電解質を構成するのポリマー（ホストポリマーないしポリマーマトリックスとも称する。）と電解液の比率は幅広く、ポリマー１００質量％を全固体高分子電解質、電解液１００質量％を液体電解質とすると、その中間体はすべてゲル電解質にあたる。

#### 【００６７】

上記ゲル電解質の、ホストポリマーとしては、特に制限されるべきものではなく、従来公知のものを利用することができるが、好ましくは、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリふっ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン（PVdF-HFP）、ポリ（メチルメタクリレート）（PMMA）およびそれらの共重合体が望ましく、溶媒には、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、γ-ブチロラクトン（GBL）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、およびそれらの混合物が望ましい。

#### 【００６８】

上記ゲル電解質の、電解液（電解質塩および可塑剤）としては、特に制限されるべきものではなく、従来公知のものを利用することができる。具体的には、通常リチウムイオン電池で用いられるものであればよく、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiTaF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 等の無機酸陰イオン塩、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等の有機酸陰イオン塩の中から選ばれる、少なくとも１種類のリチウム塩（電解質塩）を含み、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等の環状カーボネート類；ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；テトラヒドロフラン、２-メチルテトラヒドロフラン、１，４-ジオキサン、１，２-ジメトキシエタン、１，２-ジブトキシエタン等のエーテル類；γ-ブチロラクトン等のラクトン類；アセトニトリル等のニトリル類；プロピオン酸メチル等のエステル類；ジメチルホルムアミド等のアミド類；酢酸メチル、蟻酸メチルの中から選ばれる少なくとも１種類または２種以上を混合した、非プロトン性溶媒等の有機溶媒（可塑剤）を用いたものなどが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

#### 【００６９】

本発明におけるゲル電解質中の電解液の割合としては、特に制限されるべきものではないが、イオン伝導度などの観点から、数質量％～９８質量％程度とするのが望ましい。本発明では、電解液の割合が７０質量％以上の、電解液が多いゲル電解質について、特に効果がある。

#### 【００７０】

また、本発明では、ゲル電解質に含まれる電解液の量は、ゲル電解質内部で略均一になるようにしてもよいし、中心部から外周部に向けて傾斜的に少なくしていてもよい。前者は、より広範囲で反応性を得ることができるため好ましく、後者は、外周部の全固体高分子電解質部の電解液に対するシール性を高めることができる点で好ましい。中心部から外周部に向けて傾斜的に少なくしていく場合には、上記ホストポリマーには、リチウムイオン伝導性のあるポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）およびそれらの共重合体を用いることが望ましい。

#### 【００７１】

##### （ｂ）高分子固体電解質

全固体高分子電解質としては、特に制限されるべきものではなく、従来公知のものを利用することができる。具体的には、イオン伝導性を有する高分子から構成される層であり、イオン伝導性を示すのであれば材料は限定されない。全固体高分子電解質としては、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）、これらの共重合体のような公知の固体高分子電解質が挙げられる。固体高分子電解質中には、イオン伝導性を確保するためにリチウム塩が含まれる。リチウム塩としては、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、またはこれらの混合物などが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。PEO、PPOのようなポリアル

キレンオキシド系高分子は、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ などのリチウム塩をよく溶解しうる。また、架橋構造を形成することによって、優れた機械的強度が発現する。

#### 【0072】

(c) 電解液を染み込ませたセパレータ

セパレータに染み込ませることのできる電解液としては、既に説明した正極層の高分子ゲル電解質に含まれる電解液（電解質塩および可塑剤）と同様のものを用いることができるため、ここでの説明は省略する。

#### 【0073】

上記セパレータとしては、特に制限されるべきものではなく、従来公知のものを用いることができるものであり、例えば、上記電解液を吸収保持するポリマーからなる多孔性シート（例えば、ポリオレフィン系微多孔質セパレータなど）を用いることができる。有機溶媒に対して化学的に安定であるという性質を持つ上記ポリオレフィン系微多孔質セパレータは、電解質（電解液）との反応性を低く抑えることができるという優れた効果を有するものである。

#### 【0074】

該ポリマーの材質としては、例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、PP/PE/PPの3層構造をした積層体、ポリイミドなどが挙げられる。

#### 【0075】

上記セパレータの厚みとして、使用用途により異なることから一義的に規定することはできないが、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）などのモータ駆動用二次電池などの用途においては、単層あるいは多層で4～60  $\mu\text{m}$ であることが望ましい。セパレータの厚さが、かかる範囲にあることでセパレータに微粒が食い込むことによって発生する短絡の防止と、高出力のために電極間を狭くすることが望ましいという理由から、厚さ方向の機械的強度と高出力性の確保という効果がある。また電池を複数接続する場合には、電極面積が増大することから、電池の信頼性を高めるために上記範囲のなかでも厚形のセパレータを用いることが望ましい。

#### 【0076】

上記セパレータの微細孔の径は、最大で1  $\mu\text{m}$ 以下（通常、数十nm程度の孔径である）であることが望ましい。セパレータの微細孔の平均径が、上記範囲にあることで熱によってセパレータが溶融して微細孔が閉じる「シャットダウン現象」が速やかに起きるという理由から、異常時信頼性が上がり、その結果として耐熱性が向上するという効果がある。すなわち、過充電で電池温度が上昇していったとき（異常時）に、セパレータが溶融して微細孔が閉じる「シャットダウン現象」が速やかに起きることで、電池（電極）の正極（+）から負極（-）側に $\text{Li}$ イオンが通れなくなり、それ以上は充電できなくなる。そのため過充電できなくなり、過充電が解消する。その結果、電池の耐熱性（安全性）が向上するほか、ガスがでて電池外装材の熱融着部（シール部）が開くのを防止できる。ここでセパレータの微細孔の平均径は、セパレータを走査電子顕微鏡等で観察し、その写真をイメージアナライザ等で統計的に処理した平均径として算出される。

#### 【0077】

上記セパレータの空孔率は20～50%であることが望ましい。セパレータの空孔率が、上記範囲にあることで電解質（電解液）の抵抗による出力低下の防止と、微粒がセパレータの空孔（微細孔）を貫くことによる短絡の防止という理由から出力と信頼性の両方を確保するという効果がある。ここでセパレータの空孔率とは、原材料レジンと最終製品のセパレータの密度から体積比として求められる値である。

#### 【0078】

上記セパレータへの電解液の含浸量は、セパレータの保液能力範囲まで含浸させればよいが、当該保液能力範囲を超えて含浸させてもよい。これは、電解質シール部に樹脂を注入して電解質層からの電解液の染み出しを防止できるため、該電解質層に保液できる範囲であれば含浸可能である。該電解液は、電解質シール部に樹脂を注入する際に各電極間ごと

に通液口（各1箇所づつ；コネクタ挿入前の集電体露出部分を利用してもよい）を残しておき、ここから真空注液法などにより注液した後、当該通液口に樹脂を注入して完全にシールすることができるなど、従来公知の方法でセパレータに電解液を含浸させることができる。

【0079】

なお、上記（1）～（3）の電解質層は、1つの電池の中で併用してもよい。

【0080】

また、高分子電解質は、高分子ゲル電解質層、正極活物質層、負極活物質層に含まれ得るが、同一の高分子電解質を使用してもよく、層によって異なる高分子電解質を用いてもよい。

【0081】

ところで、現在好ましく使用される高分子ゲル電解質用のホストポリマーは、PEO、PPOのようなポリエーテル系高分子である。このため、高温条件下における正極側での耐酸化性が弱い。従って、溶液系のリチウムイオン電池で一般に使用される、酸化還元電位の高い正極剤を使用する場合には、負極の容量が、高分子ゲル電解質層を介して対向する正極の容量より少ないことが好ましい。負極の容量が対向する正極の容量より少ないと、充電末期に正極電位が上がり過ぎることを防止できる。なお、正極および負極の容量は、正極および負極を製造する際の理論容量として、製造条件から求めることができる。完成品の容量を測定装置で直接測定してもよい。

【0082】

ただし、負極の容量を対向する正極の容量と比べて少ないと、負極電位が下がりすぎて電池の耐久性が損なわれる恐れがあるので充放電電圧に注意する必要がある。例えば、一のセル（単電池層）の平均充電電圧を使用する正極活物質の酸化還元電位に対して適切な値に設定して、耐久性が低下しないように注意する。

【0083】

電池を構成する電解質層の厚さは、特に限定するものではない。しかしながら、コンパクトなバイポーラ電池を得るためには、電解質としての機能が確保できる範囲で極力薄くすることが好ましい。一般的な電解質層の厚さは5～200 $\mu\text{m}$ 、好ましくは10～100 $\mu\text{m}$ 程度である。

【0084】

〔絶縁部（絶縁処理がなされている部分）〕

絶縁部は、集電体同士が接触したり、電解液が漏れ出したり、積層電極の端部の僅かな不ぞろいなどによる短絡が起こるのを防止する目的で、各電極の周囲（周辺部）に形成されてなるものである。ただし、本発明では、図5（a）に示すように、電極周辺部の一部に絶縁処理がなされていない集電体露出部分を有するものである。この集電体露出部分については、本発明の特徴部分として既に説明したので、ここでの説明は省略する。

【0085】

絶縁部としては、絶縁性、電解液の漏出や外部からの水分の透湿に対するシール性（密封性）、電池動作温度下での耐熱性などを有するものであればよく、例えば、エポキシ樹脂、ゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミドなどが使用できるが、耐蝕性、耐薬品性、作り易さ（製膜性）、経済性などの観点からは、エポキシ樹脂が好ましい。また、絶縁部は、こうした材料を注入、浸漬、塗布などした後乾燥硬化させて形成したものであってもよいし、ポリイミドテープなどの絶縁性テープやフィルムを貼り付けて形成したものであってもよいなど特に制限されるべきものではない。

【0086】

〔正極および負極端子板〕

正極および負極端子板は、必要に応じて使用すればよい。用いる場合には、端子としての機能を有するほか、薄型化の観点からは極力薄い方がよいが、積層されてなる電極、電解質層および集電体はいずれも機械的強度が弱いので、これらを両側から挟み支持するだけの強度を持たせることが望ましい。さらに、端子部での内部抵抗を抑える観点から、正

極および負極端子板の厚さは、通常0.1～2mm程度が望ましいといえる。

【0087】

正極および負極端子板の材質は、通常リチウムイオン電池で用いられる材質を用いることができる。例えば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、ステンレス鋼（SUS）、これらの合金などを利用することができる。耐蝕性、作り易さ、経済性などの観点からは、アルミニウムを用いることが好ましい。

【0088】

正極端子板と負極端子板との材質は、同一の材質を用いてもよいし、異なる材質のものを用いてもよい。さらに、これら正極および負極端子板は、材質の異なるものを多層に積層したものであってもよい。

【0089】

正極および負極端子板は、集電体と同じサイズであればよい。

【0090】

〔正極および負極リード（電流端子）〕

正極および負極リードに関しては、通常のリチウムイオン電池で用いられる公知のリードを用いることができる。

【0091】

〔電池外装材（電池ケース）〕

バイポーラ電池は、外部からの衝撃、環境劣化を防止するために、使用する際の外部からの衝撃、環境劣化を防止するために、バイポーラ電池本体である電池積層体全体を電池外装材ないし電池ケース（図示せず）に収容するとよい。軽量化の観点からは、アルミニウム、ステンレス、ニッケル、銅などの金属（合金を含む）をポリプロピレンフィルム等の絶縁体で被覆した高分子－金属複合ラミネートフィルムやアルミラミネートパックなど、従来公知の電池外装材を用いて、その周辺部の一部または全部を熱融着にて接合することにより、電池積層体を収納し密封した構成とするのが好ましい。この場合、上記正極および負極リードは、上記熱融着部に挟まれて上記電池外装材の外部に露出される構造とすればよい。また、熱伝導性に優れた高分子－金属複合ラミネートフィルムやアルミラミネートパックなどを用いることが、自動車の熱源から効率よく熱を伝え、電池内部を電池動作温度まですばやく加熱することができる点で好ましい。

【0092】

次に、本発明では、上記のバイポーラ電池を複数個接続して構成した組電池とすることができる。すなわち、本発明のバイポーラ電池を少なくとも2個以上を用いて直列および／または並列に接続して構成し組電池化することにより、高容量、高出力の電池モジュールを形成することが出来る。そのため、使用目的ごとの電池容量や出力に対する要求に、比較的安価に対応することが可能になる。

【0093】

具体的には、例えば、上記のバイポーラ電池をN個並列に接続し、N個並列にしたバイポーラ電池をさらにM個直列にして金属製ないし樹脂製の組電池ケースに収納し、組電池とする。この際、バイポーラ電池の直列／並列接続数は、使用目的に応じて決定する。例えば、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）など大容量電源として、高エネルギー密度、高出力密度が求められる車両の駆動用電源に適用し得るように組み合わせればよい。また、組電池用の正極端子および負極端子と、各バイポーラ電池の電極リードとは、リード線等を用いて電氣的に接続すればよい。また、バイポーラ電池同士を直列／並列に接続する際には、スペーサやバスバーのような適当な接続部材を用いて電氣的に接続すればよい。ただし、本発明の組電池は、ここで説明したものに制限されるべきものではなく、従来公知のものを適宜採用することができる。

【0094】

本発明では、上記のバイポーラ電池および／または組電池を駆動用電源として搭載した車両とすることができる。本発明のバイポーラ電池および／または組電池は、上述のように各種特性を有し、特に、コンパクトな電池である。このため、エネルギー密度および出力

密度に関して、とりわけ厳しい要求がなされる車両、例えば、電気自動車やハイブリッド電気自動車等の駆動用電源として好適であり、燃費、走行性能に優れた電気自動車、ハイブリッド自動車を提供できる。例えば、電気自動車ないしハイブリッド電気自動車の車体中央部の座席下に組電池を駆動用電源として搭載するのが、社内空間およびトランクルームを広く取れるため便利である。ただし、本発明では、これらに何ら制限されるべきものではなく、組電池ないし電池は、車両の床下、トランクルーム、エンジンルーム、屋根、ボンネットフード内などに設置することができる。なお、本発明では、組電池だけではなく、使用用途によっては、バイポーラ電池を搭載するようにしてもよいし、これら組電池とバイポーラ電池を組み合わせて搭載するようにしてもよい。また、本発明のバイポーラ電池および／または組電池を駆動用電源として搭載することのできる車両としては、上記の電気自動車やハイブリッド電気自動車が好ましいが、これらに制限されるものではない。

#### 【0095】

本発明のバイポーラ電池の製造方法としては、特に制限されるべきものではなく、従来公知の各種の方法を適宜利用することができる。以下に、簡単に説明する。

#### 【0096】

##### (1) 正極用組成物の塗布

まず、適当な集電体を準備する。正極用組成物は通常はスラリー（正極用スラリー）として得られ、集電体の一方の面に塗布される。

#### 【0097】

正極用スラリーは、正極活物質を含む溶液である。他成分として、導電助材、バインダ、重合開始剤、電解質の原料（固体電解質用高分子ないしホストポリマー、電解液など）、支持塩（リチウム塩）およびスラリー粘度調整溶媒などが任意に含まれる。すなわち、正極用スラリーは、溶液系のリチウムイオン電池と同様に、負極活物質のほか、導電助材、電解質の原料、支持塩（リチウム塩）、スラリー粘度調整溶媒、重合開始剤等を任意で含む材料を所定の比率で混合して作製することができる。

#### 【0098】

電解質層に高分子ゲル電解質を用いる場合には、正極活物質微粒子同士を結びつける従来公知のバインダ、電子伝導性を高めるための導電助材、溶媒などが含まれていればよく、高分子ゲル電解質の原料のホストポリマー、電解液やリチウム塩などは含まれていなくても良い。電解質層に電解液を含浸させたセパレータを用いる場合も同様である。

#### 【0099】

電解質の高分子原料（高分子ゲル電解質の原料のホストポリマーないし高分子固体電解質の高分子原料）は、PEO、PPO、これらの共重合体などが挙げられ、分子内に架橋性の官能基（炭素-炭素二重結合など）を有することが好ましい。この架橋性の官能基を用いて高分子電解質を架橋することによって、機械的強度が向上する。

#### 【0100】

正極活物質、導電助材、バインダ、リチウム塩、電解液に関しては、前述した化合物を用いることができる。

#### 【0101】

重合開始剤は、重合させる化合物に応じて選択する必要がある。例えば、光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール、熱重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルが挙げられる。

#### 【0102】

NMPなどのスラリー粘度調整溶媒は、正極用スラリーの種類に応じて選択する。

#### 【0103】

正極活物質、リチウム塩、導電助材、バインダの添加量は、バイポーラ電池の目的等に応じて調節すればよく、通常用いられる量を添加すればよい。重合開始剤の添加量は、電解質の高分子原料に含まれる架橋性官能基の数に応じて決定される。通常は高分子原料に対して0.01～1質量%程度である。

## 【0104】

## (2) 正極層(電極形成部)の形成

正極用スラリーが塗布された集電体を乾燥して、含まれる溶媒を除去する。それと同時に、正極用スラリーによっては、架橋反応を進行させて、高分子固体電解質の機械的強度を高めてもよい。乾燥は真空乾燥機などを用いることができる。乾燥の条件は塗布された正極用スラリーに応じて決定され、一義的に規定できないが、通常は40～150℃で5分～20時間である。かかる乾燥処理により、集電体上に正極層(電極形成部)を形成する。

## 【0105】

## (3) 負極用組成物の塗布

正極層が塗布された面と反対側の面に、負極活物質を含む負極用組成物(負極用スラリー)を塗布する。

## 【0106】

負極用スラリーは、負極活物質を含む溶液である。他成分として、導電助材、バインダ、重合開始剤、(固体電解質用高分子ないしホストポリマー、電解液など)、支持塩(リチウム塩)およびスラリー粘度調整溶媒などが任意で含まれる。使用される原料や添加量については、「(1) 正極用組成物の塗布」の項での説明と同様であるため、ここでは説明を省略する。

## 【0107】

## (4) 負極層(電極形成部)の形成

負極用スラリーが塗布された集電体を乾燥して、含まれる溶媒を除去する。それと同時に、負極用スラリーによっては、架橋反応を進行させて、高分子ゲル電解質の機械的強度を高めてもよい。この作業により、バイポーラ電極が完成する。乾燥は真空乾燥機などを用いることができる。乾燥の条件は塗布された負極用スラリーに応じて決定され、一義的に規定できないが、通常は40～150℃で5分～20時間である。かかる乾燥処理により、集電体上に負極層(電極形成部)を形成する。

## 【0108】

## (5) 電解質層の形成

高分子固体電解質層を用いる場合には、例えば、高分子固体電解質の原料高分子、リチウム塩等をNMPのような溶媒に溶解させて調製した溶液を硬化させることによって製造される。また、高分子ゲル電解質層を用いる場合には、例えば、高分子ゲル電解質の原料として、ホストポリマーと電解液、リチウム塩、重合開始剤等からなるプレゲル溶液を不活性雰囲気下で加熱乾燥と同時に重合(架橋反応を促進)させることによって製造される。

## 【0109】

例えば、上記電極(正極および/または負極)上に、調製された上記溶液またはプレゲル溶液を塗布し、所定の厚さの電解質層またはその一部(電解質層厚さの半分程度の電解質膜)を形成する。その後、電解質層(膜)が積層された電極を硬化または加熱乾燥と同時に重合(架橋反応を促進)させることによって、電解質の機械的強度を高め、電解質層(膜)を製膜形成する(完成させる)。

## 【0110】

あるいは、別途、電極間に積層される電解質層またはその一部(電解質層厚さの半分程度の電解質膜)を準備する。電解質層(膜)は、上記溶液またはプレゲル溶液を、PETフィルムなど適当なフィルム上に塗布し、硬化または加熱乾燥と同時に重合(架橋反応を促進)させることによって製造される。

## 【0111】

硬化または加熱乾燥は真空乾燥機(真空オープン)などを用いることができる。加熱乾燥の条件は溶液またはプレゲル溶液に応じて決定され、一義的に規定できないが、通常は30～110℃で0.5～12時間である。

## 【0112】

電解質層(膜)の厚さは、スペーサなどを用いて制御できる。光重合開始剤を用いる場合

には、光透過性のギャップに流し込み、乾燥及び光重合ができるような紫外線照射装置を用いて紫外線を照射して、電解質層内のポリマーを光重合させ架橋反応を進行させて製膜するとよい。ただし、この方法に限定されないことは勿論である。重合開始剤の種類に応じて、放射線重合、電子線重合、熱重合などを使いわけるとよい。

【0113】

また、上記で用いるフィルムは、製造過程で80℃程度に加熱されることもありえるため、当該温度程度での十分な耐熱性を有し、さらに溶液またはプレゲル溶液との反応性がなく、製造過程で剥離し除去する必要上、離型性に優れたものを用いるのが望ましく、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリプロピレンフィルムなどを使用することができるが、これらに制限されるべきものではない。

【0114】

なお電解質層の幅は、バイポーラ電極の集電体サイズよりも若干小さくすることが多い。

【0115】

上記溶液またはプレゲル溶液の組成成分やその配合量などについては、使用目的に応じて適宜決定されるべきものである。

【0116】

なお、電解液を染み込ませたセパレーターは、バイポーラ型でない従来の溶液系のバイポーラ電池に用いられる電解質層と同様の構成であり、従来公知の各種製造方法、例えば、電解液を染み込ませたセパレーターをバイポーラ電極に挟み込んで積層する方法や真空注液法などにより製造できるため、以下、詳しい説明は省略する。

【0117】

（7）バイポーラ電極と電解質層との積層

▲1▼電解質層（膜）が一面または両面に形成されたバイポーラ電極の場合には、高真空下で十分加熱乾燥してから、電解質層（膜）が形成された電極を適当なサイズに複数個切りだし、切り出された電極を直接貼り合わせて、バイポーラ電池本体（電極積層体）を作製する。

【0118】

▲2▼別々にバイポーラ電極と電解質層（膜）を作製した場合には、高真空下で十分加熱乾燥してから、バイポーラ電極と電解質層（膜）をそれぞれを適当なサイズに複数個切りだす。切りだされたバイポーラ電極と電解質層（膜）とを所定数張り合わせて、バイポーラ電池本体（電極積層体）を作製する。

【0119】

上記電極積層体の積層数は、バイポーラ電池に求める電池特性を考慮して決定される。また、正極側の最外層には、集電体上に正極層のみを形成した電極を配置する。負極側の最外層には、集電体上に負極層のみを形成した電極を配置する。バイポーラ電極と電解質層（膜）とを積層、あるいは電解質層（膜）が形成された電極を積層させてバイポーラ電池を得る段階は、電池内部に水分等が混入するのを防止する観点から、不活性雰囲気で行うことが好ましい。例えば、アルゴン雰囲気下や窒素雰囲気下でバイポーラ電池を作製するとよい。

【0120】

（8）絶縁部の形成

本発明では、▲1▼上記電極積層体の外周部の四辺を、外辺から所定の幅でエポキシ樹脂（前駆体溶液）中に浸漬させ、その後エポキシ樹脂を硬化させて、絶縁部を形成してもよいし、▲2▼上記（4）で得られたバイポーラ電極の周辺部の四辺を、ポリイミドテープなどの絶縁テープまたはフィルムを貼り付けて絶縁部を形成してもよいなど、絶縁部の方法、さらには形成時期に関しても、特に制限されるべきものではなく、形成方法に適した形成時期に行えばよいといえる。いずれにしても本発明では、電極周辺部の一部に、適当にマスキングしたり、テープを貼り付けない部分を設けるなどして、絶縁処理がされておらず集電体が露出している部分を形成すればよい。なお、本発明では、これらに制限されるものではなく、従来公知の絶縁処理技術を適宜利用することができることは言うまでも

ない。

#### 【0121】

##### ( 9 ) 電圧検出・容量調整用コネクタの取り付け

本発明では、電極周辺部の集電体露出部分に、電圧検出・容量調整用コネクタ31（さらに該コネクタに外部制御回路が接続されている場合を含む）を挿入して取り付ける。

#### 【0122】

各電極の集電体露出部分にコネクタを差し込む方法（製造手順）としては、例えば、集電体1箔（集電体露出部分となる部分）にコネクタ31の切り欠き部33を差し込みながら電極および電解質を積層した後（さらに必要があれば、コネクタ部分にマスキングを行った後）に、電極周辺部に絶縁処理を行って絶縁部21を形成してもよいし、電極周辺部の一部を除いて絶縁処理がされた集電体1箔の集電体露出部分にコネクタ31の切り欠き部33を差し込んで接続しながら電極および電解質を積層してもよいし、コネクタ31を電極積層体の集電体露出部分に差し込んでもよいなど、特に制限されるべきものではない。

#### 【0123】

##### ( 1 0 ) パッキング（電池の完成）

最後にバイポーラ電池本体（電池積層体）の両最外層上にそれぞれ、正極端子板、負極端子板を設置し、該正極端子板、負極端子板に、さらに正極リード、負極リードを接合（電氣的に接続）して取り出す。正極リードおよび負極リードの接合方法としては特に制限されるべきものではないが、接合温度の低い超音波溶接等が好適に利用し得るものであるが、これに限定されるべきものではなく、従来公知の接合方法を適宜利用することができる。

#### 【0124】

電池積層体全体を、外部からの衝撃、環境劣化を防止するために、電池外装材ないし電池ケースで封止し、バイポーラ電池を完成させる。この際には、正極リード、負極リードおよびコネクタ（またはその配線部）を封止し、その一部を電池外部に取り出す（図7参照のこと）。電池外装材（電池ケース）の材質は、内面がポリプロピレンフィルム等の絶縁体で被覆された金属（アルミニウム、ステンレス、ニッケル、銅など）が好適である。

#### 【0125】

##### 【実施例】

本発明の効果を、以下の実施例および比較例を用いて説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【0126】

##### 実施例1

##### <電池の製造>

##### 1. 正極層の形成

正極活物質として平均粒子径 $2\mu\text{m}$ のスピネル $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 〔41.7質量%〕、導電助材としてアセチレンブラック〔8.3質量%〕、高分子電解質の原料の、ホストポリマーとして、ポリエチレンオキシド（PEO）とポリプロピレンオキシド（PPO）の共重合体（共重合比が5：1、重量平均分子量が8000のものを用いた。）〔33.3質量%〕、支持塩（リチウム塩）として、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 〔16.7質量%〕、スラリー粘度調整溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）（NMPは、電極乾燥時にすべて揮発させて除去するので、電極の構成材料ではなく、適当なスラリー粘度になるように適量を加えた。）および熱重合開始剤としてAIBN（ホストポリマー量に対して1000質量ppm）からなる材料を上記比率（スラリー粘度調整溶媒および熱重合開始剤を除く成分で換算した比率を示す。）にて混合して正極スラリーを作製した。

#### 【0127】

集電体であるSUS箔（厚さ $20\mu\text{m}$ ）の片面に上記正極スラリーを塗布し、真空オープンに入れ、 $120^\circ\text{C}$ で10分間乾燥と同時に熱重合により硬化させて乾燥厚さ $50\mu\text{m}$ の正極層を形成した。

#### 【0128】

## 2. 負極層の形成

負極活物質として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  [21.8質量%]、導電助材としてアセチレンブラック [8.4質量%]、高分子電解質の原料のホストポリマーとして、ポリエチレンオキシド (PEO) とポリプロピレンオキシド (PPO) の共重合体 (共重合比が5:1、重量平均分子量が8000のものをを用いた。) [42.1質量%]、支持塩 (リチウム塩) として、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$  [21.3質量%]、スラリー粘度調整溶媒としてNMP (NMPは、電極乾燥時にすべて揮発させて除去するので、電極の構成材料ではなく、適当なスラリー粘度になるように適量を加えた。) および熱重合開始剤としてAIBN (ホストポリマー量に対して1000質量ppm) からなる材料を上記比率 (スラリー粘度調整溶媒および熱重合開始剤を除く成分で換算した比率を示す。) にて混合して負極スラリーを作製した。尚、負極活物質に用いた $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の二次粒子の平均粒径は $10\mu\text{m}$ で、 $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ の一次粒子がある程度ネッキングした構造になっていた。

【0129】

正極層を形成したSUS箔の反対面に、上記負極スラリーを塗布し、真空オーブンに入れ、 $120^\circ\text{C}$ で10分間乾燥と同時に熱重合により硬化させて乾燥厚さ $50\mu\text{m}$ の負極層を形成した。

【0130】

集電体であるSUS箔の両面に正極層と負極層がそれぞれ形成されることにより、バイポーラ電極が形成された。

【0131】

## 3. 絶縁部の形成

バイポーラ電極の周囲にポリイミドテープを貼り、絶縁部を形成した。その一部 (電極の一片の中央部; 図5(a) 参照のこと。) に、テープを貼らず集電体を露出させた。

【0132】

## 4. 高分子電解質 (層) 膜の形成

正極、負極をそれぞれ両面に形成したバイポーラ電極の、正極、負極、それぞれの面に厚さ $50\mu\text{m}$ の電解質膜を積層した。

【0133】

高分子電解質膜の作製は、次のように行った。下記の高分子原料を53質量%、リチウム塩として $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ を26質量%、光重合開始剤としてベンジルジメチルケタールを高分子原料の0.1質量%加えて、溶媒としてドライアセトニトリル用いて溶液を調製したあとアセトニトリルを真空蒸留で除いた。テフロン (登録商標) スペーサーを用いて厚さを規定し、正極層、負極層をそれぞれ両面に形成したバイポーラ電極の正極層上にこの粘性の高い溶液を満たし、紫外線を20分間照射して光重合 (架橋) した。膜を取り出して、真空容器に入れて $90^\circ\text{C}$ にて12時間高真空下で加熱乾燥して残留水分と溶媒を除き、厚さ $50\mu\text{m}$ の電解質膜を形成した。同様に、バイポーラ電極の、負極層上にも上記粘性の高い溶液を満たし、紫外線を20分間照射して光重合 (架橋) した。膜を取り出して、真空容器に入れて $90^\circ\text{C}$ にて12時間高真空下で加熱乾燥して残留水分と溶媒を除き、厚さ $50\mu\text{m}$ の電解質膜を形成した。

【0134】

高分子原料には、文献 (J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 1521.) の方法に従って合成したポリエーテル形のネットワーク高分子原料を用いた。

【0135】

## 5. バイポーラ電池の形成

電解質膜を形成したバイポーラ電極を、正極と負極が電解質を挟んで対向するように積層して、単電池層を形成した。

【0136】

単電池層が5層 (単電池層5セル分) 形成されるように電極を積層して電池積層体とした

。

## 【0137】

電極積層後に、この電池積層体の集電体露出部に電圧検知用コネクタを接続した（図7参照のこと。）。電圧検知用コネクタの端子が電池外に露出するように全体をラミネートパックで封止し、バイポーラ電池を構成した。なお電極リード（電流端子）は、図7に示すように、電圧検知用コネクタの取り出し側と対向する辺の電池外装材から外部に取り出した。

## 【0138】

## 比較例1

バイポーラ電極の周囲全体にポリイミドテープを貼り、絶縁部を形成して集電体露出部を設けず、かつ電圧検知用コネクタを取り付けなかった以外は実施例1と同様にして5層（単電池層5セル分）積層した電池積層体をラミネートパック（アルミニウムをポリプロピレンフィルムでラミネートしたもの；電池外装材）で封止してバイポーラ電池を形成した。電極リード（電流端子）を電池外装材から外部に取り出した。

## 【0139】

## &lt;評価&gt;

実施例1のバイポーラ電池の電圧検知用コネクタに、電池が満充電電圧に達したら電流をバイパスする容量調整回路（充電制御回路）を接続した電池と、比較例1の電圧検知用コネクタおよび、容量調整回路をもたないバイポーラ電池について、充放電サイクル試験を行った。比較例1のバイポーラ電池は、20サイクル後の各単電池層の容量が、最も大きいものと最も小さいもので、18%の差が生じていた。それに対し、実施例1のバイポーラ電池の各単電池層の容量バラツキは、3%以内に収まっていた。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のバイポーラ電池を構成するバイポーラ電極の基本構造を模式的に表わした断面概略図である。

【図2】本発明のバイポーラ電池を構成する単電池層（単セル）の基本構造を模式的に表わした断面概略図である。

【図3】本発明のバイポーラ電池の基本構造を模式的に表わした断面概略図である。

【図4】本発明のバイポーラ電池の基本構成を模式的に表わしてなる概略図である。

【図5】電極周辺部の一部に、絶縁処理がされておらず集電体が露出している部分を設けてなるバイポーラ電池の概略平面図である。

【図6】図6（a）は、該電極周辺部の集電体露出部分に、電池外部から内部に挿入して接続するための電圧検出・容量調整用コネクタの電池内に入る側の概略斜視図であり、図6（b）は該電圧検出・容量調整用コネクタの電池外に出る側の概略図であり、図6（c）は、図6（b）のA-A線階段断面概略図である。

【図7】図7は、図6のコネクタを図5の電極周辺部の集電体露出部分に接続した状態を表す電池の概略斜視図である。

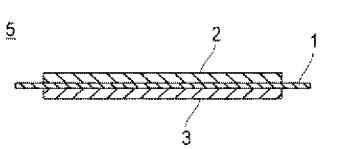
【図8】図8（a）は、各電極から電圧検出・容量調整用の端子を電池外装材の外部に取り出した場合の電池の概略平面図である。図8（b）は、図8（a）の電圧検出・容量調整用の端子として、集電体1の一部を延長して外部に露出するまで延長した例を表す概略平面図である。図8（c）は、各電極から電圧検出・容量調整用の端子を電池外装材の外部に取り出して外部制御回路（充電制御回路）である電圧検出・電流バイパス回路に接続した状態を表す電池を表す概略説明図である。

## 【符号の説明】

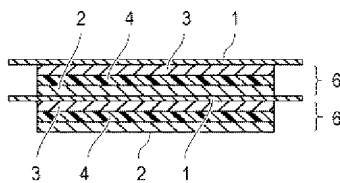
- 1…集電体（金属箔）、
- 2…正極層、
- 3…負極層、
- 4…電解質層（電解質膜）、
- 5…バイポーラ電極、
- 5a…集電体の必要な片面のみに正極層を配置した電極、

- 5b…集電体の必要な片面のみに負極層を配置した電極、  
 6…単電池層（単セル）、  
 7…電極積層体、  
 8…正極リード（電流端子）、  
 9…負極リード（電流端子）、  
 10…電池外装材、  
 10'…電池外装材周囲のシール部分、  
 11…バイポーラ電池、  
 17…電圧検出・容量調整用の端子、  
 21…絶縁部、  
 23…絶縁部のない集電体露出部分、  
 31…電圧検出・容量調整用コネクタ、  
 33…切り欠き部、  
 35…ピン穴、  
 37…コネクタ内の接続部、  
 41…電圧検出・電流バイパス回路。

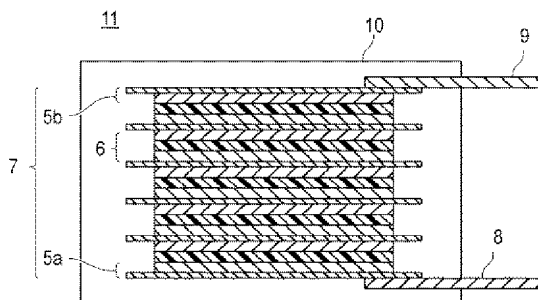
【図1】



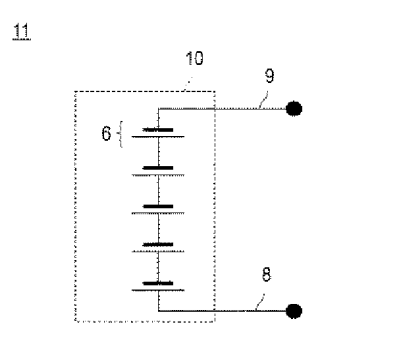
【図2】



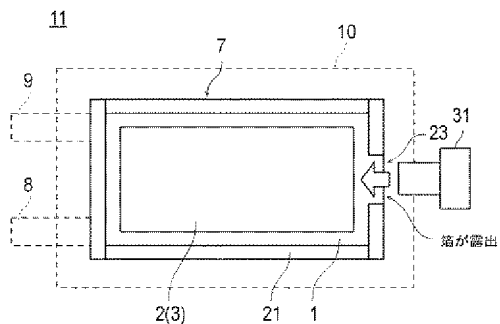
【図3】



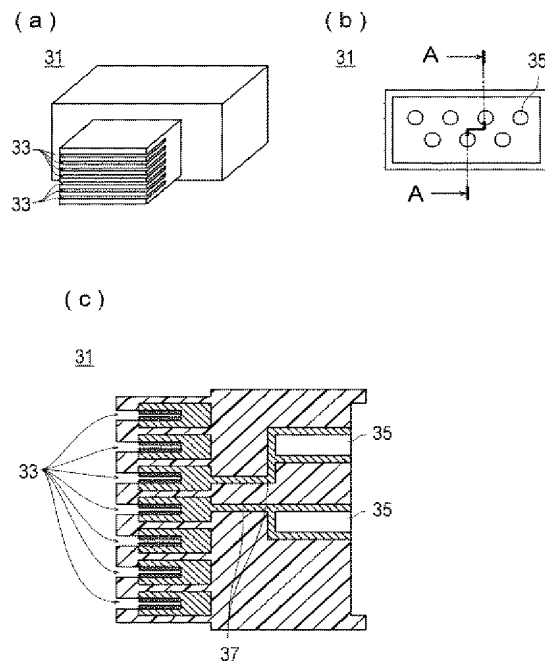
【図4】



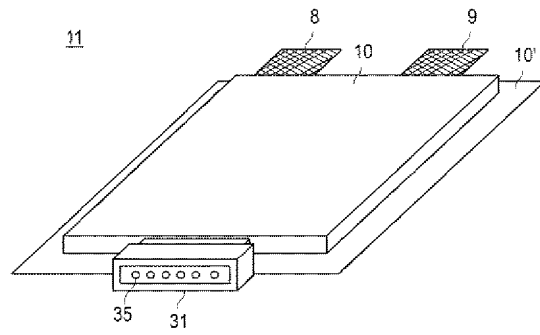
【図5】



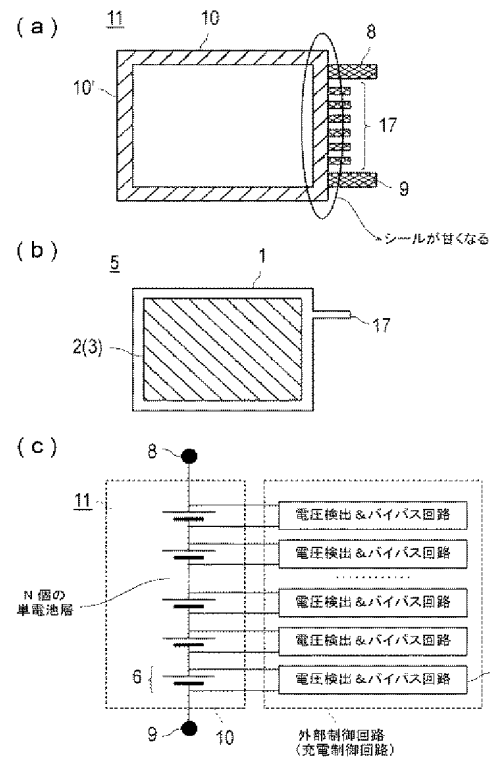
【図6】



【図7】



【図8】



(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 10/48	H O 1 M 4/58	
	H O 1 M 10/44	A
	H O 1 M 10/48	P

(72)発明者 福沢 達弘  
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(72)発明者 根本 好一  
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

F ターム (参考) 5H029 AK03 AL02 AL03 AL06 AL07 AL08 AM02 AM03 AM04 AM05  
 AM06 AM07 AM16 BJ02 BJ12 DJ07 EJ04 EJ12  
 5H030 AA10 AS08 BB01 FF43 FF44  
 5H040 AS07 AT02 AY06  
 5H050 BA17 CA07 CA08 CA09 CB02 CB03 CB07 CB08 CB09 EA10  
 EA23 FA03